UEBER DIE

AETHYLENDIKETONE

DES

PARA-n-CYMOLS UND PARAXYLOLS

UND DIE

P-CYMYL- UND P-XYLYL-γ-KETON-CARBONSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

WILHELM MURTFELDT

AUS

BUECKEBURG, (SCHAUMBURG-LIPPE).

FREIBURG I B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

UEBER DIE

AETHYLENDIKETONE

DES

PARA-N-CYMOLS UND PARAXYLOLS

UND DIE

P-CYMYL- UND P-XYLYL-γ-KETON-CARBONSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

WILHELM MURTFELDT

AUS

BUECKEBURG, (SCHAUMBURG-LIPPE).

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

SEINEN

LIEBEN ELTERN

IN

KINDLICHER

DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0083

Ad. Baeyer und W. H. Perkin[1], später E. Fischer und Kunzel[2], veröffentlichten zuerst Beobachtungen über eine neue Klasse von Diketonen, in denen die beiden Carbonyle durch eine Methylengruppe mit einander verbunden sind.

Diese Verbindungen wurden von Baeyer und Perkin durch Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumacetessigester und Verseifung des substituirten Esters dargestellt, so z. B. das Benzoylaceton aus:

$$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle CO-CH_3}{\underset{|}{C}}H-COOC_2H_5+2KOH =$$

$$C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH_3+$$

$$K_2CO_3+C_2H_5OH.$$

---

[1] Berl. Ber. XVI. 2128.

[2] ibid. XVI. 33. 136. 2239.

Dasselbe entsteht durch Kochen von 20 gr. Benzoylacetessigester mit der vierfachen Menge 25 %iger Schwefelsäure oder auch beim Verseifen des Esters mit Wasser.

Baeyer und Perkin glauben gefunden zu haben, dass der Wasserstoff der zwischen zwei Carbonylen stehenden Methylengruppe in diesen Verbindungen durch Natrium vertretbar sei. Sie liessen auf das von ihnen dargestellte Benzoylacetophenon Natrium und Benzoylchlorid einwirken und erhielten so ein neues Triketon: das Dibenzoylacetonylphenon.

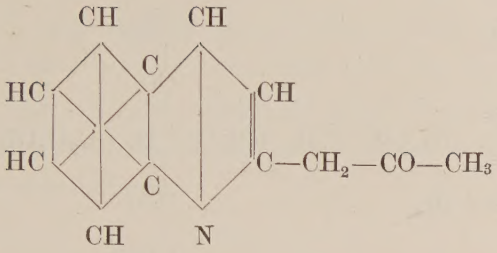
E. Fischer[1] und Kunzel erhielten ein Diketon beim Kochen von Orthonitrocinnamylacetessigester mit verdünnter Schwefelsäure. Der Ester spaltet sich dabei in Alkohol, Kohlensäure und o-Nitrocinnamylaceton.

Diese Verbindung zeigt in ihren äusseren Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit den substituirten Acetessigestern, unterscheidet sich jedoch von ihnen durch ihr Verhalten gegen Reductionsmittel.

Das o-Nitrocinnamylaceton wird durch gewisse Reductionsmittel ganz glatt in einen Körper verwandelt, welcher seinem gesammten Verhalten nach als ein Chinolinderivat des Acetons mit der Formel:

---

[1] Berl. Ber. XVI. 136.



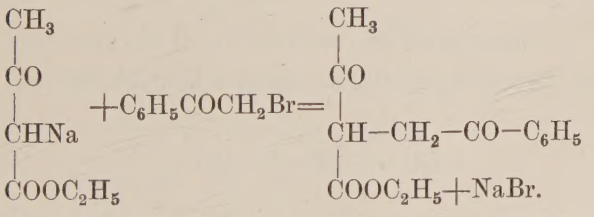
aufzufassen ist: Die Entdecker nannten ihn Acetonchinolin.

Die erste Mittheilung über Versuche, ein Diketon darzustellen, in welchem beide Carbonyle durch zwei Methylengruppen

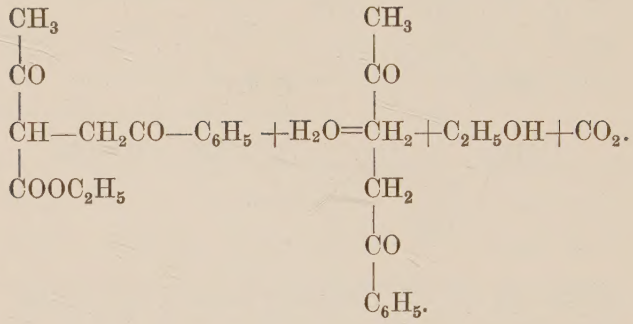
$$—CH_2—CH_2—$$

also eine Aethylengruppe mit einander verbunden sind, veröffentlichte Paal[1].

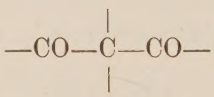
Er erhielt eine derartige Verbindung durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriumacetessigester und durch gleichzeitige Verseifung und Kohlensäureabspaltung aus dem entstandenen Substitutionsproducte:



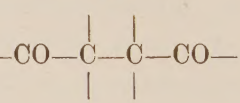
[1] Berl. Ber. XVI. 2865.



Die ersteren Körper sind von Herrn Professor Ad. Claus **Methylen**diketone mit der allgemeinen Formel:

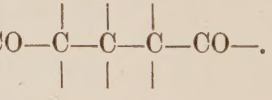


genannt worden, während die von Paal in dem Acetophenonaceton und dem Acetonylaceton gefundenen Verbindungen von ihm als Aethylendiketone mit der allgemeinen Formel:



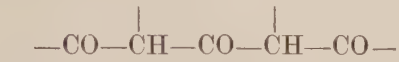
bezeichnet werden.

Propylendiketone wurden von Hantsch[1] und Curtius[2] dargestellt; sie entsprechen der Formel:



[1] Berl. Ber. XVIII. 2583.
[2] ibid. XVIII. 2377.

Von negativen Erfolgen begleitet waren die Arbeiten von Conrad und Guthzeit[1], die durch Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf die Natriumverbindung des Acetessigesters zu Triketonen von der Zusammensetzung:

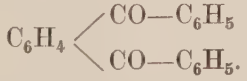


zu gelangen hofften.

Erst später erhielten sie diese Triketone, als sie statt der Natriumverbindung die Kupferverbindung des Acetessigesters in die Reaction einführten.

Weitere Untersuchungen über Diketone haben Nölting[2] und Kohn über Meta- und Para-Phenylendiphenylketone veröffentlicht.

Die Darstellung dieser Diketone geschah nach Adors[3] Vorschrift mittelst der Friedel-Craft'schen Synthese aus Aluminiumchlorid, Benzol und dem Chlorid der Isophtalsäure:



Bei dieser Reaction trat als Nebenproduct die Para-Benzoylbenzoësäure auf.

---

[1] Berl. Ber. XIX. 20.
[2] ibid. XIX. 146.
[3] ibid. XVIII. 320.

Vor Erscheinen dieser Nölting'schen Mittheilung hatte W. S. Werner[1] schon auf Veranlassung von Herrn Prof. Ad. Claus Versuche angestellt mit dem Chlorid der Bernsteinsäure und Benzol und Meta-Xylol unter Einwirkung von Aluminiumchlorid.

Werner erhielt bei diesen Versuchen Aethylendiketone des Benzols und Meta-Xylols und neben beiden gleichzeitig die entsprechenden γ-Ketoncarbonsäuren.

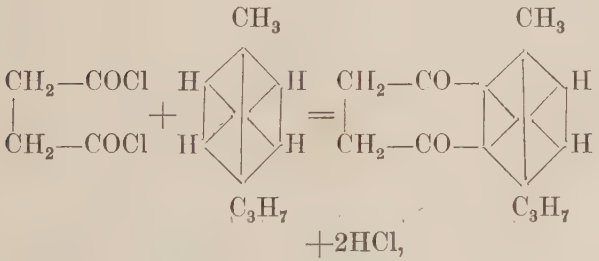
Herr Prof. Claus veranlasste mich, mit dem Para-n-Cymol und dem Para-Xylol, Versuche in dieser Richtung auszuführen, deren Resultate im Folgenden näher beschrieben werden.

[1] Freiburger Dissertat. 1887.

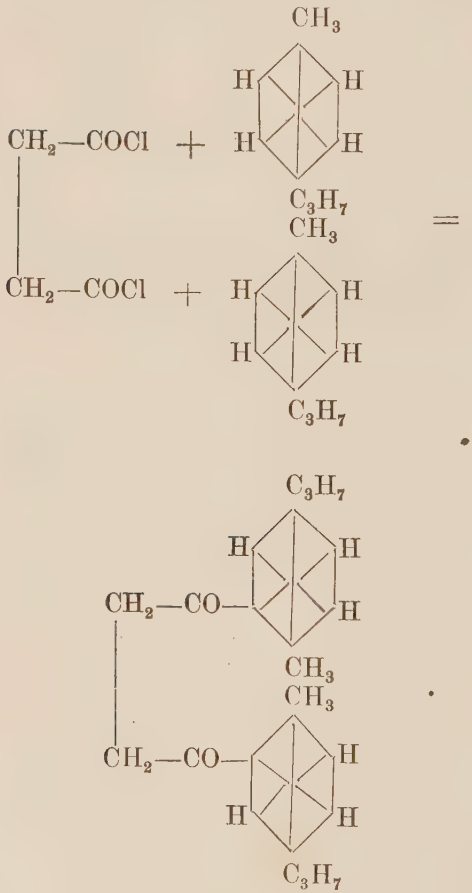
Darstellung des Diparacymyl-aethylendiketons.

Die Bildung eines Diketons aus Bernsteinsäurechlorid und Para-Cymol unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid ist in zwei Arten möglich.

Einmal, dass ein Molekül Bernsteinsäurechlorid mit einem Molekül Paracymol unter Bildung von 2 Molekülen Salzsäuregas zusammentritt nach der Formel:



und zweitens, dass 2 Moleküle Para-Cymol mit einem Molekül Bernsteinsäurechlorid unter Austritt von zwei Molekülen Salzsäuregas in Reaction gehen:



In welcher Stellung, ob in Ortho-Stellung zur Methyl- oder zur Propyl-gruppe die Ketonbin-

dung erfolgt, wird bei den Versuchen, das Diketon zu oxydiren, erörtert werden.

Ein Versuch mit den stöchiometrisch berechneten Mengen im Sinne der ersteren Formel ausgeführt, ergab nur eine sehr geringe Menge Diketon, der grösste Theil des braunen, zähen Kolbeninhaltes erwies sich in Wasser und verdünnter Natriumcarbonat-Lösung löslich, und war die weiter unten beschriebene Orthomethylparanormalpropylbenzoyl-γ-Ketoncarbonsäure.

Ich führte daher den Versuch mit den berechneten Mengen unter Zugrundelegung der zweiten Formel aus:

75 gr. Aluminiumchlorid wurden in einem gut trocknen mit eingeschliffenem Kühler versehenen Kolben mit so viel durch Chlorcalium vorher entwässerten Schwefelkohlenstoff überschichtet, dass das Aluminiumchlorid mehere Centimeter hoch davon bedeckt war, hierauf wurde das Para-Cymol (90 gr.) eingefügt und nun in kleinen Portionen nach und nach die berechnete Menge Succinylchlorid (51 gr.) hinzugesetzt.

Es findet sofort nach Zusatz der ersten Portion Bernsteinsäurechlorid eine Gasentwickelung statt: grosse Mengen von Salzsäuregas entweichen.

Nachdem man die letzte Portion Bernsteinsäurechlorid zugesetzt hat, lässt man das Gemisch einige Zeit, etwa eine Stunde, ruhig stehen. Wenn-

gleich nach dieser Zeit die Salzsäure-Entwicklung noch nicht aufgehört hat, somit die Reaction noch nicht ganz beendigt ist, so ist es doch gut, jetzt die Reaction schon zu unterbrechen, da das Diketon grosse Neigung zeigt, zu verharzen. Nun trägt man, um das Aluminiumchlorid zu zersetzen, langsam, erst tropfenweis, dann in etwas grösseren Mengen nach und nach, unter Abkühlung des Kolbens, Wasser in denselben ein.

Es findet eine starke Entwicklung von Salzsäure statt, die beim unvorsichtigen Eingiessen von Wasser so stark werden kann, dass ein Theil des Kolbeninhalts aus dem Kolben herausgeschleudert wird.

Hört die Salzsäure-Entwicklung auf, so destillirt man das Gemisch von Diketon und Wasser mit Wasserdampf, um den Schwefelkohlenstoff und nicht in Reaction gegangenes Cymol zu entfernen. Es ist nöthig, das Destilliren einige Stunden lang fortzusetzen, um auch die letzten Spuren von Schwefelkohlenstoff zu entfernen, die der harzigen Masse ungemein fest anhaften.

Nachdem das Gemisch etwas abgekühlt ist, wird das unten abgeschiedene dickflüssige Diketon mittelst Scheidetrichter von der überstehenden Wasserschicht getrennt, — letztere enthält einen Theil der neben dem Diketon gebildeten γ-Keton-

säure gelöst —, das Diketon wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, um die ihm anhaftende Thonerde zu entfernen, und schliesslich zur Extraction der von dem Diketon eingeschlossenen γ-Ketonsäure mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung behandelt.

Es hinterbleibt danach eine harzige roth-braun gefärbte Masse, die in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich, in Wasser unlöslich ist; es gelingt nicht, aus diesem Rohproduct das Diketon krystallisirt zu bekommen. Auch eine Destillation der Masse, sie siedet bei 310—320° C., führte zu keinem Resultate, vielmehr verkohlte der grösste Theil derselben, während nur wenig einer gelb-gefärbten Flüssigkeit übergeht, die aber nicht krystallisirt.

Destillirt man das Rohproduct mit auf 150° C. erhitztem Wasserdampf, so geht ein röthlich-gelb gefärbtes Oel mit den Wasserdämpfen über, das in der Kälte erstarrt. Dies ist in den oben genannten Lösungsmitteln, wie Alkohol u. s. w., löslich, in Wasser unlöslich. Aus irgend einem der Lösungsmittel krystallisirt das Diketon in schwach röthlich gefärbten Nadeln aus, die durch öfteres Umkrystallisiren rein weiss erhalten werden können, sie haben den constanten Schmelzpunct 134° C. (uncorr.).

Verbrennung:

0,2373 gr. angewandte Substanz gaben:
0,7172 gr. CO_2 = 0,1956 gr. C = 82,42 % C
0,1817 gr. H_2O = 0,0201 gr. H = 8,47 % H.

Berechnet:		Gefunden:
C_{24} =	82,28 % C	82,42 % C
H_{30} =	8,57 % H	8,47 % H.
O_2		

Durch mehrfach abgeänderte Versuche bei der Darstellung des Diketons bin ich zu dem Resultat gekommen, dass man die grösste Ausbeute (40—45 %) erhält, wenn man den Kohlenwasserstoff und das Säurechlorid mischt und allmälig dem mit Schwefelkohlenstoff überschichteten Aluminiumchlorid diese Mischung zutropfen lässt. Die Reaction verläuft am besten im directen Sonnenlicht und bei trockner Atmosphäre. Ein Hauptmoment bei der Darstellung der Diketone nach der Friedel-Craft'schen Synthese ist absolute Trockenheit der Stoffe und Gefässe. Es empfiehlt sich, den Kolbeninhalt während der Reaction durch ein auf den Kühler aufgesetztes Chlorcalcium-Röhrchen vor Eintritt feuchter Luft zu schützen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Diparacymylaethylendiketon.

Als charakteristische Reaction auf Ketone und Aldehyde gab zuerst E. Fischer[1] das Phenylhydrazin an. Fischer in Gemeinschaft mit Kunzel wandten es zur Erkennung des von ihnen dargestellten Benzoldiketons an.

Sie erhielten ein gelb gefärbtes öliges Product, welches aus einem Molekül Diketon und zwei Molekülen Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser gebildet war.

Auch Paal hat die Anwesenheit zweier Carbonyle im Acetonylaceton durch die Phenylhydrazin-Verbindung derselben nachgewiesen.

Werner[2] hat ebenfalls die Reaction mit seinen Diketonen angestellt und Verbindungen

[1] Berl. Ber. XVI. 611.

[2] Freiburger Dissertation 1887. Vergl. Claus und Werner: Berl. Ber. XX. pag. 1375.

von einem Molekül Diketon mit zwei Molekülen Phenylhydrazin erhalten.

Ich löste 3 gr. des Diparacymylaethylendiketons in Eisessig, setzte der Lösung 2 gr. Phenylhydrazin (berechnet für 1 Molekül Diketon und 2 Moleküle Phenylhydrazin) hinzu und erwärmte etwa eine Stunde auf dem Wasserbade. Die Anfangs schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit wird während des Erhitzens immer dunkler, bis sie gegen das Ende roth-braun geworden ist.

Nach dem Erkalten wird die ganze Masse krystallinisch. Man wäscht auf einem Filter den Krystallbrei mit Alkohol aus, wodurch die Schmiere mit einem anscheinend gebildeten Farbstoff entfernt wird, die Krystalle (es sind Nadeln) dagegen ungelöst bleiben und auf diese Weise gelblich-weiss werden. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man sie farblos. Sie haben den Schmelzpunct 129° C. (uncorr.). Am Lichte scheinen sie eine theilweise Zersetzung zu erleiden, schon nach wenigen Tagen nehmen sie eine gelbliche Färbung an, die nach einigen Monaten in dunkles Braun übergeht.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$\overset{4.}{C_3H_7}.\overset{1.}{CH_3}.C_6H_3.\overset{2.}{CO}.CH_2.CH_2.\overset{2.}{CO}.C_6H_3.\overset{1.}{CH_3}.\overset{4.}{C_3H_7}$$

$$+ 2C_6H_5NH.NH_2 \quad =$$

$$\overset{4.}{C_3H_7}.\overset{1.}{CH_3}.C_6H_3.\underset{\overset{|}{N_2.H.C_6H_5}}{\overset{2.}{C}}.CH_2.CH_2.\underset{\overset{|}{N_2.H.C_6H_5.}}{\overset{2.}{C}}.C_6H_3.\overset{1.}{CH_3}.\overset{4.}{C_3H_7} + 2H_2O.$$

Diisonitrosodiparacymylaethylendiketon.

Nach der Victor Meyer'schen Hydroxylaminreaction sind von A. Meyer, Wittenberg und Goldschmitt[1] vom Benzyl, und von Paal[2] vom Acetonylaceton Hydroxylaminverbindungen dargestellt, bei deren Bildung je 1 Molekül Diketon mit zwei Molekülen Hydroxylamin in Reaction getreten ist, dagegen haben Nölting und Kosen[3] nur ein Phenylendiphenylketon**mono**xim erhalten. Ebenso gelang es Ceresole[4] nicht, zwei Isonitrosogruppen bei den von ihm untersuchten Diketonen in Reaction zu bringen.

Es sei dies, schreibt Ceresole, eine ziemlich auffällige Erscheinung, um so mehr, als doch andere Diketone, wie Phenantrenchinon, Benzil, β-Naphtochinon und auch Kekulé's Dioxyweinsäure mit zwei Molekülen Hydroxylamin reagirten.

[1] Berl. Ber. XVI, 500, 1616.

[2] ibid. XVIII, 59.

[3] ibid. XIX, 146.

[4] ibid. XVII, 812.

Ceresole glaubt aus diesen Thatsachen schliessen zu dürfen, dass bei Diketonen die beiden Carbonyle von Hydroxylamin nur dann in Angriff genommen würden, wenn sie sich, wie dies gerade bei letzteren Verbindungen der Fall sei, neben einander befänden.

Diese Ansicht würde noch weiter durch das Verhalten des Antrachinons und des Benzochinons gestützt, indem diese Körper nach Goldschmidt's und Challands Versuchen nur mit einem Molekül Hydroxylamin in Reaction träten.

Entgegen dieser Ansicht von Ceresole gelang es Werner[1], in sein Dimetaxylylaethylendiketon zwei Isonitrosogruppen durch Behandeln mit Hydroxylamin einzuführen.

Ich löste berechnete Mengen Diketon und salzsaures Hydroxylamin, ersteres in Alkohol, letzteres in Wasser und fügte den vermischten Lösungen die Lösung einer berechneten Menge kohlensauren Natriums (entwässert) hinzu, welch' letzteres zur Bindung der bei der Reaction entstehenden Salzsäure dienen sollte.

Das Gemisch wurde zwei Tage lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach zwei Tagen wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, der Rückstand zur Entfernung des gebildeten Chlornatriums mit Wasser ausge-

[1] Freibg. Dissert. 1887. Vergl. Claus und Werner: Berl. Ber. XX. pag. 1375.

zogen und die in Wasser unlösliche Hydroxylaminverbindung in Aether gelöst. Beim Verdunsten des Aethers schied sich die Verbindung in kleinen Krystallnadeln aus, die den constanten Schmelzpunct 141° C. (uncorr.) zeigten.

Stickstoffbestimmung:

0,2134 gr. Substanz gaben im Kohlensäurestrom mit Kupferoxyd und chromsauren Blei geglüht: 13,90 Cbcm. Stickstoff.

Das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs wird in Grammen ausgedrückt nach der Formel:

$$G = \frac{V.\ (h-w)}{760\ (1+0{,}00367t)} \cdot 0{,}0012562$$

G ist das zu findende Gewicht in Grammen.

V das beobachtete Volumen = 13,90 Cbcm

h der Barometerstand = 742 mm

w die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur t = 29

t die Temperatur = 28,5° C.

Setzt man diese Werthe in obige Formel ein, so erhält man

$$G = 0{,}0157 \text{ gr. N.}$$

0,2134 gr. Substanz geben also 0,0157 gr. N = 6,92 % N.

Berechnet für die Formel:

$C_{24}H_{32}O_2N_2$=7,36 % N.

Einwirkung von konzentrirter Schwefelsäure auf das Diparacymylaethylendiketon.

Das Diketon löst sich in concentrirter reiner Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe auf. Die Lösung wurde drei bis vier Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Als aber nach dem Erkalten die dickflüssige braune Flüssigkeit in viel Wasser gegossen wurde, schied sich der grösste Theil des Diketons unverändert in zusammengeballten Massen ab.

Bei einem anderen Versuche erhitzte ich das Diketon mit der Schwefelsäure so lange auf dem Wasserbade, bis eine Probe in Wasser geschüttet, letzteres nicht mehr milchig trübte. Das Erhitzen nahm einen Tag in Anspruch.

Nach dem Erkalten wurde die dicke braune Flüssigkeit in viel Wasser geschüttet, mit dem es eine braune trübe Lösung bildete. Die Trübung wird verursacht durch halbverkohltes Diketon. Nach dem Filtriren wird die braun gefärbte klare Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt im Ueberschuss versetzt, der überschüssige kohlensaure und der

gebildete schwefelsaure Baryt abfiltrirt, mehrere Male mit Wasser ausgekocht und die gesammelten Filtrate durch Abdampfen eingeengt. Das Barytsalz einer event. gebildeten Sulfonsäure krystallisirte nicht aus, die gelb gefärbte Lösung wurde deshalb zur Trockne eingedampft; es hinterblieb ein sehr geringer Rückstand in Form einer spröden nicht krystallinischen Masse. Die aus ca. 25 gr. Diketon gesammelten Rückstände wurden in heissem Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat im Exsiccator über Schwefelsäure zum Krystallisiren hingestellt.

Nach langer Zeit, während der sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein schillerndes Häutchen abgesetzt hatte, waren nur wenige Milligramm eines anscheinend im regulären System krystallisirenden Barytsalzes zu erhalten. Eine Barytbestimmung konnte wegen der geringen Menge des Materials nicht ausgeführt werden.

Es wäre möglich, dass das Baryt-Salz der event. gebildeten Sulfonsäure selbst in heissem Wasser schwer löslich oder ganz unlöslich sei, ich zog deshalb den von der wässrigen Flüssigkeit abfiltrirten kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt mit Alkohol und nachher mit Aether aus. Weder der Alkohol noch der Aether hatte irgend welche Spur eines Salzes aufgenommen.

Es scheint somit, dass die Schwefelsäure auf das Diketon vollständig zersetzend einwirkt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Diketon.

4,5 gr. Diketon wurden mit der berechneten Menge (5,4 gr.) Phosphorpentachlorid in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Reaction mehr bemerkbar war. Die Mengenverhältnisse 4,5: 5,4 waren unter der Voraussetzung gewählt, dass an Stelle der beiden Sauerstoffatome im Diketon je zwei Atome Chlor substituirend eintreten sollten.

$$\begin{matrix} CH_2—CO—C_{10}H_{13} \\ | \\ CH_2—CO—C_{10}H_{13} \end{matrix} + 2.PCl_5. =$$

$$\begin{matrix} CH_2—CCl_2—C_{10}H_{13} \\ | \\ CH_2—CCl_2—C_{10}H_{13} \end{matrix} + 2POCl_3.$$

Während der sehr gleichmässigen Reaction fand eine merkliche Entwicklung von Salzsäuregas statt. Nach beendeter Reaction wurde dem Kolbeninhalt allmälig Wasser zugesetzt, um das gebildete Phosphoroxychlorid zu zersetzen; es schied sich dabei das gechlorte Product in Form eines schweren braunen Oels ab. Dies wurde zur Entfernung der anhaftenden Phosphorsäure und Salzsäure genügend mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine braungefärbte zähe Schmiere zurück, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Mit Kupferoxyd gab das Product in der nicht leuchtenden Flammen deutliche Chlorreaction.

Bei einem Versuche dasselbe zu destilliren, verkohlte der grösste Theil derselben unter Ausstossung von Salzsäuregas.

Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung konnte aus dem gechlorten Producte das Diketon mit dem Schmelzpunct 133—136° C. wieder erhalten werden.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Ketone ist bis jetzt noch wenig studirt; es werden im hiesigen Laboratorium jetzt weitere Studien darüber gemacht. Da die Verfolgung dieser Reaction nicht eigentlich in der Richtung vorliegender Arbeit lag, habe ich die Untersuchungen des gechlorten Productes nicht fortgesetzt

Reduction des Diparacymylaethylendiketon zum secundären Di-Alkohol mittelst nascirendem Wasserstoff aus Zinkstaub und Kalilauge.

10 gr. Diketon wurden in 15 %iger alkoholischer Kalilauge gelöst und die Lösung unter öfterem Zusatz von Zinkstaub so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hatte. Es waren dazu etwa 4 Tage nöthig. In die vom Zinkstaub abfiltrirte klare gelb-braune Flüssigkeit wurde Kohlensäure eingeleitet, um die gebildete Zink-Natrium-Verbindung in die kohlensauren Salze überzuführen. Anfangs blieb die Flüssigkeit unverändert, bis nach einiger Zeit die Ausscheidung der kohlensauren Salze begann und bald so stark wurde, dass die ganze Masse erstarrte. Zur Verdünnung der gallertartigen Masse wurde dieselbe mit viel Aether verdünnt und als eine Ausscheidung von kohlensauren Salzen nicht mehr stattfand, der Nieder-

schlag mit der Wasserstrahlsaugpumpe von der aether-alkoholischen Flüssigkeit getrennt, und einige Male mit Aether-Alkohol gewaschen. Die gesammelten Filtrate wurden durch Abdestilliren der Lösungsmittel eingeengt, es hinterblieb ein roth-braun gefärbtes Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Längere Zeit im Eisschranke aufbewahrt wurde es zwar consistenter, aber auch nicht krystallinisch. Es destillirt bei 300° C. (uncorr.).

Die Bildung dieses Alkohols geschieht nach folgender Formel:

$$C_{10}H_{13}—CO—CH_2—CH_2—CO—C_{10}H_{13}+4H=$$
$$C_{10}H_{13}—CHOH—CH_2—CH_2—CHOH—C_{10}H_{13}.$$

Bei dem geringen Unterschied der molekularen Grösse dieses Alkohols zu der des Ketons

$C_{24}H_{34}O_2$ (Alkohol) zu $C_{24}H_{30}O_2$ (Keton)

erschien es überflüssig, durch eine Elementaranalyse die Zusammensetzung festzustellen.

Um aber den Nachweis zu liefern, dass wirklich der gesuchte Alkohol vorlag, oxydirte ich einen Theil desselben mit der berechneten Menge Chromsäure in einer Lösung von Eisessig und erhielt thatsächlich das Diketon mit dem Schmelzpunct 134° C. (uncorr.) zurück.

Oxydationsversuche mit dem Diketon:

a. Mit Kaliumpermanganat.

15 gr. Diketon wurden in ca. 3 Litern destillirtem Wasser suspendirt und Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction zugefügt.

Anderseits wurde die zur Oxydation berechnete Menge (18,8 gr.) Kaliumpermanganat in etwa 2 Liter destillirtem Wasser gelöst und diese Lösung der alkalischen Flüssigkeit in kleinen Portionen nach und nach zugesetzt. Die Ausscheidung von Braunstein ging sofort vor sich, wobei die rothe Farbe der Permanganatlösung zuerst in Grün überging und dann ganz verschwand.

Es ist für den richtigen Verlauf der Oxydation nöthig, mit einem weiteren Zusatz des Oxydationsmittels zu warten, bis die vorher zugesetzte Menge völlig entfärbt ist; es könnte eventuell die Oxydation sich nicht allein auf das Diketon erstrecken, sondern auch auf die gebildete Säure übergehen. Anhaltendes Schütteln beschleunigt

die Oxydation, die Temperatur, bei der dieselbe vorgenommen wurde, ging nicht über 20° C. hinaus; nach acht Tagen war sie beendet.

Es wird nun das ausgeschiedene Mangansuperoxyd abfiltrirt, gut mit heissem Wasser ausgewaschen und die gesammelten Filtrate mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Auf Zusatz der Salzsäure entsteht eine milchige Trübung. Nach einiger Zeit klärt sich die trübe Flüssigkeit, indem sich Flocken ausscheiden, die sich am Boden des Gefässes absetzen: es ist die durch Oxydation des Diketons entstandenen Säure, durch Ausschütteln mit Aether lässt sie sich der wässrigen Flüssigkeit entziehen.

Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine gelb gefärbte, ölige Masse zurück, jedoch in solch geringer Menge, dass davon keine Elementaranalyse gemacht werden konnte. Von weiteren Oxydationsversuchen des Diketons mit Permanganat wurde deshalb Abstand genommen.

Ich kann hier die Erfahrungen Anderer nur bestätigen, dass sich Permanganat zur Oxydation von diesen Ketonen nicht eignet.

b. Mit Chromsäure in Eisessig-Lösung.

Das in Eisessig gelöste Diketon wurde mit der berechneten Menge der ebenfalls in Eisessig gelösten Chromsäure nach und nach versetzt. Es

fand eine sehr lebhafte Entwicklung von Kohlensäure statt. Nach Beendigung der Reaction wurde die durch Chromacetat grün gefärbte Flüssigkeit in Wasser geschüttet, welches nur schwach milchig getrübt wurde, eine Abscheidung von Flocken fand nicht statt. Die trübe Mischung wurde mit Aether ausgeschüttelt, nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine kaum sichtbare Spur einer klebrigen Masse zurück. Es scheint, dass die Chromsäure das Diketon bis zur Kohlensäure oxydirt.

Chromsäure eignet sich also auch nicht als Oxydationsmittel.

c. Mit Salpetersäure.

5 gr. Diketon wurden mit der fünffachen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,1 mehere Tage lang am Rückflusskühler erhitzt, bei einer Temperatur, die eben die Masse im Sieden erhielt: 100—110 ° C. Während der ganzen Zeit der Einwirkung der Salpetersäure war nur eine sehr schwache Entwicklung von Untersalpetersäure zu bemerken.

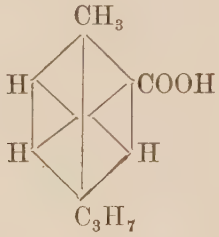
Nach fünftägiger Einwirkung schien nur erst ein ganz geringer Theil des Diketons oxydirt zu sein, denn beim Erkalten hatte sich aus der gelb gefärbten Salpetersäure, auf deren Oberfläche der grösste Theil unzersetztes Keton schwamm, eine

geringe Menge anscheinend krystallinischer Substanz ausgeschieden. Dieselbe wurde nach Entfernung des unzersetzten Diketons abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in verdünnter Natriumcarbonat-Lösung gelöst, diese Lösung wurde mit verdünnter Salpetersäure in geringem Ueberschuss versetzt. Das durch die Salpetersäure ausgeschiedene Oxydationsproduct wurde durch Ausschütteln mit Aether von diesem aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine geringe Menge, bedeutend mehr allerdings, als bei den Versuchen mit Permanganat und Chromsäure, einer gelben harzähnlichen Masse zurück, aus der sich selbst nach längerem Stehen keine Krystalle bildeten.

Ich suchte die oxydirende Wirkung der Salpetersäure dadurch energischer zu machen, dass ich das Diketon im Verhältniss 1:20 mit der Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,1) im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 150° C. erhitzte.

Nach dem Erkalten hatten sich, neben einer gelblich öligen Masse, fein weisse Krystallnadeln ausgeschieden, dieselben wurden abfiltrirt, zur Entfernung anhaftender Salpetersäure mit Wasser gewaschen und aus heissem Wasser, in dem sie schwer löslich sind, umkrystallisirt. Die Säure bildet Nadeln vom Schmelzpunct 270—272° C. (uncorr.).

Eine Silberbestimmung von dem über das Natriumsalz hergestellten Silbersalz liess 42,10 % Silber finden, während sich für eine Cymylcarbonsäure von der Formel:



ein Silbergehalt von 42,35 % Silber berechnet.

Die von mir erhaltene Cymylcarbonsäure ist die auch von Cropp[1] durch Oxydation des Methyl-Paracymylketons erhaltene Säure. Cropp hatte den Schmelzpunct zu 272° C. bestimmt.

Silberbestimmung des Silbersalzes:
$C_{11}H_{13}O_2Ag$.

0,1824 gr. angewandte Substanz hinterliessen nach dem Glühen:
0,0768 gr. Silber, entsprechend:
42,10 % Silber; berechnet:
42,35 % Silber.

[1] Freiburger Dissertat. 1886. Vergl. Claus und Cropp: Berl. Ber. XIX. pag. 233.

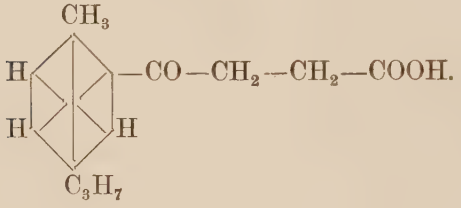
Es ist durch das Auftreten dieser Säure bei Oxydation des Diparacymylaethylendiketons der Beweis geliefert, dass die Ketonbindung bei dem Cymol in Ortho-Stellung zur Methyl- und in Meta-Stellung zur Propyl-Gruppe statt gefunden hat.

Bei der Oxydation des Diparaxylyldiketons (s. weiter unten) erhielt ich neben der, der Cymylcarbonsäure entsprechenden, Isoxylylsäure geringe Mengen von Isophtalsäure vom Schmelzpunct 305° C. (uncorr.).

Es war nun denkbar, dass auch durch stärkere Oxydation des Diparacymylaethylendiketons die Isophtalsäure entstände.

Durch einen Oxydationsversuch, den ich bei 150° C. im zugeschmolzenen Rohre ausführte, konnte ich keine Spur von Isophtalsäure nachweisen, auch ein Versuch, das Diketon bei 180° C. zu oxydiren, endete mit negativem Erfolge: ich erhielt hier nur Cymylcarbonsäure vom bekannten Schmelzpunct 272° C. (uncorr.).

Ortho-methyl-meta-propylbenzoyl-β-propionsäure:



Wie auf pag. 13 bemerkt, entsteht neben dem Diketon bei der Friedel-Craft'schen Reaction gleichzeitig eine γ-Ketonsäure.

Die Entstehung der Säure ist so zu erklären, dass bei der Reaction **nur ein** Molekül Paracymol mit einem Molekül Bernsteinsäurechlorid in Wechselwirkung tritt, so zwar, dass **nur ein Atom Chlor** des Säurechlorids mit einem Atom des Paracymols als Salzsäure austritt, während das zweite Chloratom intact bleibt.

Bringt man nun die Verbindung:

$$\begin{array}{l} CH_2—CO—C_{10}—H_{13} \\ | \\ CH_2—COCl \end{array}$$

mit Wasser zusammen, so wird dieselbe zersetzt, indem das Chloratom mit einem Atom Wasserstoff aus dem Wasser als Salzsäuregas austritt, während sich der Rest des Wassermoleküls: die Hydroxylgruppe an Stelle des Chloratoms an die CO-Gruppe anlagert:

$$\begin{array}{l} CH_2—CO—C_{10}H_{13} \\ | \\ CH_2—COCl \end{array} + H_2O =$$

$$\begin{array}{l} CH_2—CO—C_{10}H_{13} \\ | \\ CH_2—COOH \end{array} + HCl.$$

Die γ-Ketonsäure ist zum Theil in dem vom Keton getrennten Wasser gelöst, zum grössten Theile aber wird sie von dem harzigen rohen Diketon eingehüllt. Letzterem kann sie leicht durch Erwärmen mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung entzogen werden; aus dieser Lösung wird die Säure durch Mineralsäuren wieder gefällt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein dickflüssiges, hellgelbes Oel zurück, das nach langem Stehen im Exsiccator fest wird, jedoch an der Luft bald wieder die ölartige Consistenz annimmt.

Die Säure ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Wasser schwer löslich.

Zum Krystallisiren konnte sie nicht gebracht werden.

Eine im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd ausgeführte Verbrennung liess folgende, für die Formel:

$$C_{14}H_{18}O_3$$

ziemlich gut stimmende Resultate finden.

0,2731 gr. Substanz lieferten:

0,7203 gr. CO_2 = 0,1964 C = 71,91 % C
0,1879 gr. H_2O = 0,0208 H = 7,61 % H.

Berechnet:	Gefunden:
71,79 % C	71,91 % C
7,69 % H	7,61 % H.

Die Salze der Paracymyl-γ-ketoncarbonsäure.

Ammoniumsalz:

$$C_3H_7^{4.}.CH_3^{1.}.C_6H_3.CO^{2.}.CH_2.CH_2COONH_4.$$

wurde dargestellt durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die absolut-aetherische Lösung der Säure. Es scheidet sich aus dem Aether ein dickflüssiges, gelbes Oel aus, das in Wasser leicht löslich ist. Durch Verdunsten auf dem Wasserbade konnte es nicht in fester Form erhalten werden. Es dissociirt schon beim längeren Stehen an der Luft.

Natriumsalz:

$$C_3H_7^{4.}.CH_3^{1.}.C_6H_3.CO^{2.}.CH_2.CH_2COONa + 2H_2O$$

wurde dargestellt durch Sättigen der Säure mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; um es in fester Form zu erhalten, muss man die Lösung daher bis zur Trockne abdampfen.

So dargestellt bildet das Salz eine nicht krystallinische gelb-braune Masse.

Krystallwasserbestimmung:

0,3102 gr. Substanz verloren nach dem Erhitzen auf 110° C. bis zum constanten Gewicht: 0,0378 gr. H_2O = 12,18 %. Berechnet für 2 Moleküle H_2O = 12,32 %.

Analyse:

0,2724 gr. vom Krystallwasser befreiter Substanz hinterliessen nach dem Glühen mit conc. Schwefelsäure:

0,0748 gr. SO_4Na_2 = 8,88 % Na.

Berechnet nach der Formel: 8,98 % Na.

Berechnet:	Gefunden:
8,98 % Na	8,88 % Na.

Kalisalz:

$$C_3H_7.\overset{1.}{C}H_3.C_6H_3.\overset{2.}{C}O.CH_2.CH_2COOK + 2H_2O.$$

Wurde, wie das Natriumsalz, durch Sättigung der Säure mit einer Lösung von Kaliumcarbonat dargestellt.

Es ist leicht löslich in Wasser. Nach Verdunsten der wässerigen Lösung bleibt eine gelbbraune, nicht krystallinische Masse zurück.

Krystallwasserbestimmung:

0,2465 gr. Substanz verloren bei dem Erhitzen auf 110° C. bis zum constanten Gewicht:
0,0288 H_2O = 11,72 % H_2O.

Berechnet für 2 Mol. H_2O:	Gefunden:
11,68 %	11,72 %.

Analyse:

0,2177 gr. vom Krystallwasser befreiter Substanz gaben nach dem Abglühen mit conc. Schwefelsäure:

0,0689 gr. K_2SO_4 = 14,14 %.

Berechnet:	Gefunden:
14,33 % K	14,14 % K.

Kalksalz:

$(C_3\overset{4.}{H}_7.C\overset{1.}{H}_3.C_6H_3.C\overset{2.}{O}.CH_2.CH_2.CO_2)_2Ca + 4\frac{1}{2}H_2O$.

Durch Umsetzung einer neutralen Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung von Chlorcalcium dargestellt, bildet das Kalksalz ein gelblich-weisses amorphes Pulver, das in Wasser nur sehr wenig löslich ist, und daraus in kleinen Nadeln krystallisirt.

Krystallwasserbestimmung:

0,2417 gr. Substanz verloren nach dem Trocknen bei 110° C. bis zum constanten Gewicht:
0,0323 gr. H_2O = 13,73 %.

Berechnet für $4^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
13,77 %	13,73 %.

Analyse des krystallwasserfreien Salzes:

0,2094 gr. Substanz gaben mit Schwefelsäure conc. geglüht 0,0575 gr. $CaSO_4$ = 8,07 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
7,90 % Ca	8,07 % Ca.

Barytsalz:

$$(C_3\overset{4.}{H}_7.\overset{1.}{C}H_3.C_6H_3.\overset{2.}{C}O.CH_2.CH_2.CO_2)_2Ba+2H_2O.$$

Dargestellt durch Fällen der Natriumsalzlösung mit einer Lösung von salpetersaurem Baryt. Aus Wasser krystallisirt bildet es kleine glänzende hellgelbe Schuppen.

Krystallwasserbestimmung:

0,2503 gr. trockenes Salz verloren bei 110° C. getrocknet:
0,0140 gr. H_2O = 5,59 %.

Berechnet für 2 Mol. H_2O: Gefunden:

5,63 % H_2O 5,59 % H_2O.

Analyse des krystallwasserfreien Salzes:

0,2354 gr. gaben 0,1207 gr. $BaSO_4$ = 22,68 % Ba.

Berechnet: Gefunden:

22,69 % Ba 22,68 % Ba.

Silbersalz:

$C_3H_7^{4.}.CH_3^{1.}.C_6H_3.CO^{2.}.CH_2.CH_2.COOAg.$

Zur Darstellung des Silbersalzes löste ich die Säure in verdünnter Natriumcarbonatlösung, neutralisirte diese Lösung mit Salpetersäure und fällte durch Silbernitratlösung. Das Silbersalz bildet ein gelblich-weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das am Lichte sich leicht braun färbt.

Silberbestimmung:

0,2031 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen:

0,0638 gr. Silber, entsprechend 31,41 % Ag; berechnet 31,67 % Ag.

Bleisalz:

$(\overset{4.}{C}H_3.C_6\overset{1.}{H}_3.C_3H_7.\overset{2.}{C}O.CH_2.CH_2.CO_2)_2Pb.$

Das Bleisalz wurde analog dem Silbersalz aus einer neutralen Lösung des Natriumsalzes der Säure durch Fällen mit einer Lösung von reinem essigsaurem Blei dargestellt. Der hellgelbe Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet; in Wasser ist das Salz unlöslich; es enthält kein Krystallwasser.

Analyse:

0,6230 gr. Substanz hinterliessen nach dem Abrauchen mit conc. Schwefelsäure und gelindem Glühen:

0,2180 gr. $PbSO_4$, entsprechend einem Gehalt von 31,01 % Pb, während sich der Formel nach ein Gehalt von 30,80 % Pb berechnet.

Berechnet:	Gefunden:
30,80 % Pb	31,01 % Pb.

Kupfersalz:

$(\overset{4.}{C}_3H_7.\overset{1.}{C}H_3.C_6\overset{2.}{H}_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2)_2Cu + 4^1/_2H_2O.$

Durch Fällen einer neutralen Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer dargestellt, bildet es ein hellgrünes klein-

krystallinisches Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich ist.

Das Kupfersalz krystallisirt mit $4^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung:

0,2665 gr. Salz verloren bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet:

0,0346 gr. H_2O, entsprechend 13,27 % H_2O, nach der Formel + $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser berechnen sich 12,99 %.

Berechnet für $4^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
12,99 %	13,27 %.

Analyse des krystallwasserfreien Salzes:

0,1343 gr. hinterliessen nach dem Glühen:
0,0198 gr. CuO = 0,0158 Cu = 11,85 % Cu.

Berechnet:	Gefunden:
11,90 % Cu	11,85 % Cu.

Reduction der Cymyl-γ-ketoncarbonsäure zum Lacton durch nascirenden Wasserstoff aus Zinkstaub und Kalilauge.

Die Säure wird in etwas verdünnter Kalilauge gelöst, der Lösung Zinkstaub zugesetzt und die Mischung auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt.

Im Verlauf der Reaction ändert sich das Aussehen der gelblich braunen Mischung nicht, man kann also das Ende der Reaction nicht wahrnehmen, und es ist daher gerathen, in Zwischenräumen von 2—3 Stunden kleine Proben abzufiltriren und das Filtrat mit Salzsäure vorsichtig anzusäuern. Durch Zusatz von Salzsäure fällt das Lacton in gelblich-weissen Flocken aus, die Flocken ballen sich beim kräftigen Schütteln zu einer compacten

Masse zusammen, erst dann, wenn alles Lacton ausgefällt ist, scheidet sich auf weiteren Zusatz von Salzsäure die noch nicht reducirte Säure in Form einer milchig-weissen Trübung aus.

Durch vorsichtige fractionirte Fällung lässt sich leicht das Lacton von unzersetzter Säure trennen. Nach acht bis zehn Stunden ist die Reaction beendigt, die Flüssigkeit wird von dem Zinkstaub abfiltrirt und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure vorsichtig angesäuert, bis alles Lacton ausgefällt ist. Durch weiteren Zusatz von Salzsäure findet dann nur noch eine kaum merkliche Trübung von ausgeschiedener Säure statt.

Das Lacton wird von der sauren Flüssigkeit durch Filtration getrennt, mit stark verdünnter Natriumcarbonat-Lösung gewaschen zur Entfernung der anhaftenden Spuren von Säure, dann mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst.

Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt eine zähe gelb-braune Masse zurück, in der sich nach wenigen Tagen einzelne Krystallblättchen zeigen, ohne dass die ganze Mass jedoch krystallinisch erstarrte. Ein Versuch, das Lacton in einer Kältemischung von Chlornatrium und zerkleinertem Eis zu krystallisiren, zeigte wohl, dass es in dieser Mischung fest wird, ohne jedoch zu krystallisiren; nach dem Entfernen aus der Kältemischung nimmt die Masse die dickflüssige Form wieder an.

Die geringe Menge der in der harzigen Masse sporadisch vertheilten Kryställchen liess eine Bestimmung des Schmelzpunctes vorläufig nicht zu.

Das Lacton ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, unlöslich in kaltem sowie in heissem Wasser.

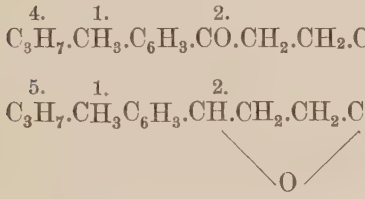
Die Reduction der Cymyl-γ-ketoncarbonsäure zum Lacton lässt sich ebenso gut, wie mit Zinkstaub und Kalilauge, auch mit Natriumamalgam ausführen. Die Reduction geht auf diese Weise schon ohne Erwärmen von Statten, es bedarf nur einer längeren Zeit, (2 bis 3 Tage) ehe die Reaction vollendet ist.

Es schien interessant, zu erfahren, ob eine über diese Reduction der Cymyl-γ-ketoncarbonsäure hinausgehende weitere Einwirkung von nascirendem Wasserstoff noch weiter reducirend auf das Lacton einwirke.

Ich liess zur Beantwortung dieser Frage auf einen Theil des in verdünnter Kalilauge gelösten Lactons noch einige Tage lang nascirenden Wasserstoff einwirken, in einem Falle aus Zinkstaub und Kalilauge, im andern aus Natriumamalgam. In beiden Fällen konnte ich jedoch nur constatiren, dass mit dem Lacton keine Veränderung vorgegangen war; ich erhielt beide Male das Lacton mit den bekannten Eigenschaften, nachdem ich einerseits den Zinkstaub, anderseits das ausge-

schiedene Quecksilber abfiltrirt, und das Lacton mit Salzsäure ausgefällt hatte.

Die Reduction der γ-Ketonsäure zum Lacton geht nach folgender Gleichung vor sich:



Verseifung des Lactons durch Alkalien zum Salz der Oxysäure.

Das Lacton, als esterartige Verbindung, erleidet durch Erwärmen mit Alkalien eine Verseifung: es entsteht die Oxysäure, die allerdings nicht in freier Form, sondern nur als Salz in Verbindung mit dem betreffenden Alkali bestehen kann.

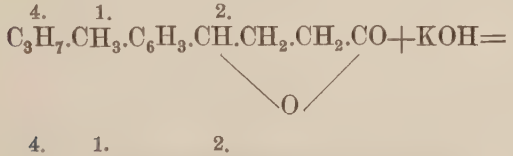
Die Verseifung geht ganz glatt durch Kochen mit Kali oder Natronlauge, sie gelingt jedoch nicht durch Kochen mit Aetzbaryt.

Auf diese Weise ist es also nicht möglich, andere Salze als das Kalium und Natriumsalz direct darzustellen, und auch diese waren nicht neutral, sondern immer von einem Ueberschuss von Alkali begleitet. Ich schlug deshalb zur Gewinnung eines neutralen Salzes der Oxysäure mit Natrium folgenden Weg ein. Ich erhitzte das Lacton auf dem Wasserbade mit alkoholischer Natronlauge. (Letztere stellte ich dar, durch Eintragen von blankem Natrium in 95 % Alkohol.)

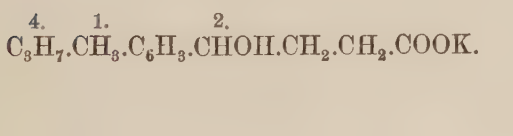
Nach dem Erkalten leitete ich in die alkoholische Lösung Kohlensäure ein, um den Ueberschuss von Aetznatron als kohlensaures Natrium zu fällen. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und die alkoholische Lösung des Natriumsalzes der Oxysäure durch Abdampfen vom Lösungsmittel befreit. Es hinterbleibt eine gelb-braune, feste jedoch nicht krystallinische Masse zurück, die in Wasser leicht löslich ist; die wässrige Lösung ist neutral.

Mit dieser Lösung lassen sich leicht durch Umsetzung mit den Lösungen anderer Metalle die entsprechenden Salze der Oxysäure darstellen.

Die Verseifung des Lactons zur Oxysäure verläuft nach folgender Gleichung:



$$C_3H_7^{4.}.CH_3^{1.}.C_6H_3.CH^{2.}.CH_2.CH_2.CO + KOH =$$



$$C_3H_7^{4.}.CH_3^{1.}.C_6H_3.CHOH^{2.}.CH_2.CH_2.COOK.$$

Salze der p-Cymyl-γ-oxybuttersäure.

Kalisalz:

$$C_3H_7^{4.}.CH_3^{1.}.C_6H_3.CHOH^{2.}.CH_2.CH_2COOK.$$

Es wird dargestellt durch Behandeln des Lactons mit alkoholischer Kalilauge, Einleiten von Kohlensäure in die alkoholische Lösung zur Fällung des überschüssigen Alkalis, Abfiltriren des kohlensauren Kalis und Verdunsten des Filtrats.

Das Kalisalz bildet eine spröde nicht krystallinische gelb-braune Masse, die in Wasser leicht löslich ist, ohne jedoch aus der wässrigen Lösung zu krystallisiren. Um es in fester Form zu gewinnen, muss man die Lösung bis zur Trockne abdampfen.

Natriumsalz:

$$C_3H_7^{4.}.CH_3^{1.}.C_6H_3.CHOH^{2.}.CH_2CH_2.COONa.$$

Wie das Kalisalz aus Lacton und alkoholischer Natronlauge dargestellt. In seinen Eigen-

schaften und seinem Aeusseren ist es dem Kalisalz ganz ähnlich.

Barytsalz:

$$(C_3\overset{4.}{H}_7.C\overset{2.}{H}_3.C_6H_3.C\overset{1.}{H}OH.CH_2.CH_2.CO_2)_2Ba+5H_2O.$$

Das durch Fällen einer neutralen Lösung des oxysauren Natriums mit einer Lösung von salpetersaurem Baryt dargestellte Salz bildet ein weisses Pulver, das in Wasser unlöslich ist.

Krystallwasserbestimmung:

0,3455 gr. Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° C. bis zum constanten Gewicht:

0,0469 gr. Wasser = 13,61 %.

Berechnet für 5 Mol. H_2O:	Gefunden:
13,57 %	13,61 %.

Analyse:

0,2986 gr. krystallwasserfreies Salz hinterliessen nach dem Abglühen mit conc. Schwefelsäure:

0,0648 gr. $BaSO_4$ = 21,71 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
22,57 % Ba	21,71 % Ba.

Silbersalz:

$$C_3\overset{4.}{H}_7.\overset{2.}{C}H_3.C_6\overset{1.}{H}_3.CHOH.CH_2.CH_2.COOAg.$$

Dieses Salz wurde durch Umsetzung der Lösung des neutralen oxysauren Natriums mit einer Silbernitrat-Lösung dargestellt. Der abfiltrirte und unter Lichtabschluss getrocknete Niederschlag hat eine gelblich-weisse Farbe und ist in Wasser nicht löslich.

Analyse:

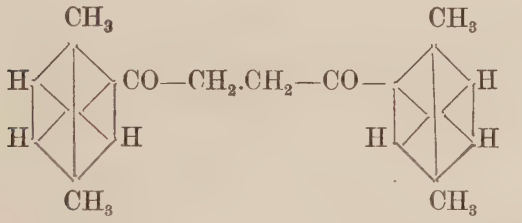
0,2039 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen im Porzellantiegel:

0,0639 gr. Silber = 31,34 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
31,48 % Ag	31,34 % Ag.

Diparaxylylaethylendiketon.

Analog der Darstellungsweise des Diparacymylaethylendiketon stellte ich mittelst der Friedel-Craft'schen Synthese aus Aluminiumchlorid, Paraxylol und Bernsteinsäurechlorid das Diparaxylylaethylendiketon dar:



Auch hier bin ich nach mehrfach abgeänderten Versuchen zu der Ueberzeugung gekommen, dass man die beste Ausbeute erhält, wenn man das Säurechlorid mit dem Paraxylol mischt und dieses Gemisch dem mit Schwefelkohlenstoff überschichteten Aluminiumchlorid langsam zutropfen

lässt. Wenn möglich, ist die Darstellung des Diketons im directen Sonnenlichte auszuführen.

Nach Vollendung der Reaction wird die zähe braune Reactionsmasse einige Stunden mit Wasserdampf destillirt, bis aller Schwefelkohlenstoff und noch unzersetztes Paraxylol mit den Wasserdämpfen überdestillirt ist.

Nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes hatte sich aus dem über dem Diketon stehenden Wasser eine ziemliche Menge sehr schön ausgebildeter langer seidenglänzender Krystallnadeln ausgeschieden; es ist dies die der Paracymyl-γ-ketonsäure entsprechende Paraxylyl-γ-Ketonsäure. Ich goss das Wasser mit den Krystallen ab, und kochte das zu einem braunen Kuchen erstarrte Diketon mehrfach mit Wasser aus, wodurch ich demselben den grössten Theil der Paraxylyl-γ-Ketonsäure entziehen konnte. Den Rest nahm ich durch Erwärmen mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung auf und schied aus dieser Lösung die γ-Ketonsäure durch verdünnte Salzsäure aus.

Auch bei diesem Diketon gelingt es nicht, das Diketon durch irgend ein Lösungsmittel aus dem Rohproduct krystallisirt zu erhalten.

Das rohe Diketon ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sowie in Eisessig löslich, unlöslich in Wasser.

Bei ca. 300° C. destillirt zwar das Diketon über, und das gelb gefärbte dünnflüssige Destillat wird

nach einiger Zeit krystallinisch; die Ausbeute ist aber eine so geringe in Folge davon, dass der grösste Theil des Diketons verkohlt, so dass diese Methode sich nicht zur Reinigung empfiehlt.

Ein recht schönes, reines Product erhält man bei der Destillation des rohen Diketons mit auf 150° C. überhitztem Wasserdampf. Das mit den Wasserdämpfen übergehende gelbe Oel wird nach dem Erkalten fest und löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, es krystallisirt aus diesen Lösungen in schwach rosa gefärbten Krystallen, die trotz wiederholten Umkrystallisirens ihre Farbe nicht verlieren. Sie zeigen den constanten Schmelzpunct 123° C. (uncorr.).

Elementaranalyse:

0,2108 gr. Substanz gaben beim Verbrennen im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd:

0,6350 gr. CO_2 = 0,1731 C = 82,11 % C
0,1466 gr. H_2O = 0,0163 H = 7,73 % H.

Berechnet für die Formel: $C_{20}H_{22}O_2$:		Gefunden:	
C_{20} =	81,63 % C		82,11 % C
H_{22} =	7,51 % H		7,73 % H.
O_2			

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diparaxylylaethylendiketon.

In derselben Weise, wie beim Paracymylaethylendiketon angegeben, wurde auch vom Paraxylylaethylendiketon und Phenylhydrazin in berechneten Mengen eine Verbindung hergestellt.

Nach öfterem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet sie perlmutterglänzende, kleine Schuppen vom Schmelzpunct 132° C. (uncorr.), die sich an der Luft bald bräunen.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$\overset{1.}{CH_3}.\overset{4.}{CH_3}.C_6H_3.\overset{2.}{CO}.CH_2.CH_2.\overset{2.}{CO}.\overset{4.}{CH_3}.\overset{1.}{CH_3}.C_6H_3$$

$$+ 2C_6H_5HN.NH_2 \;=$$

$$\overset{1.}{CH_3}.\overset{4.}{CH_3}.C_6H_3.\underset{\substack{|\\ N_2.H.C_6H_5.}}{\overset{2.}{C}}.CH_2.CH_2.\underset{\substack{|\\ N_2.H.C_6H_5.}}{\overset{2.}{C}}.C_6H_3.\overset{4.}{CH_3}.\overset{1.}{CH_3}$$

Diisonitrosodiparaxylylaethylendiketon.

Entsprechend der Diisonitrosoverbindung des Paracymyldiketon stellte ich nach der dort angegebenen Vorschrift auch vom Paraxylyldiketon die analoge Verbindung dar. Sie bildet zarte weisse Nadeln vom Schmelzpunct 136° C. (uncorr.).

Stickstoffbestimmung:

0,3412 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei im Kohlensäurestrom: 26,5 Cbcm Stickstoff.

Das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs wird in Grammen ausgedrückt nach der Formel:

$$G = \frac{V.\ (h-w)}{760(1+0{,}00367t)}.0{,}0012562$$

G ist das zu findende Gewicht in Grammen
V das beobachtete Volumen . . = 26,5 Cbcm
h der Barometerstand . . . . = 742 mm
w die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur t = 29
t = die Temperatur . . . . = 28,5° C.

Setzt man diese Werthe in obige Formel ein, so erhält man:

$$G = 0{,}0294 \text{ gr. N.}$$

0,3412 gr. Substanz gaben also:

$$0{,}0294 \text{ gr. N} = 8{,}29\ \%\ \text{N.}$$

Berechnet für die Formel:

$$C_{20}H_{24}O_2N_2 = 8{,}63\ \%\ \text{N.}$$

Hinsichtlich der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Paraxylyldiketon ist dasselbe Resultat erreicht worden, wie beim Paracymylketon.

Es konnte nur eine ganz geringe Menge eines krystallinischen Baryumsalzes erhalten werden.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Paraxylylaethylendiketon erhielt ich ein gechlortes Product in Form eines dicken gelben Oels, aus dem durch Kochen mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung das Diketon mit dem Schmelzpunct 123° C wieder erhalten werden konnte.

Darstellung des secundären Di-Alkohols aus Diparaxylyldiketon mittelst Zinkstaub und Kalilauge.

Dieser secundäre Alkohol, auf dieselbe Weise gewonnen, wie beim Paracymyldiketon angegeben ist, ist der analogen Verbindung in seinem Aeusseren ganz ähnlich, er unterscheidet sich von derselben nur durch den Siedepunct, der beim Alkohol aus Paraxylyldiketon etwa um 20° C. niedriger liegt, als der des Alkohols aus dem Paracymyldiketon: jener siedet schon bei 270 bis 280° C., während der letztere erst bei ca. 300° C. siedet. Bei 270—280° C. geht ein gelbes dünnflüssiges Oel über, das an der Luft dicker und dunkel wird.

Zum Nachweis, dass wirklich ein Alkohol gebildet war, oxydirte ich denselben mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig-Lösung und erhielt das Paraxylyldiketon mit dem Schmelzpunct 123° C. zurück.

Oxydationsversuche.

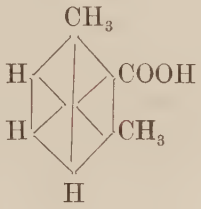
Ich konnte auch bei diesem Diketon die Beobachtung machen, dass sich sowohl Kaliumpermanganat wie auch Chromsäure in Eisessig-Lösung nicht zur Oxydation eignen.

Bessere Resultate wurden durch die Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1 erzielt.

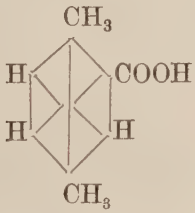
Das Diparaxylylaethylendiketon wurde mit der fünffachen Menge Salpetersäure mehere Tage hindurch am Rückflusskühler bei einer Temperatur von ca. 100° C. erhitzt.

Nach 6 Tagen schien aber noch der bei weitem grösste Theil des Paraxylyldiketons unverändert zu sein, es schwamm als ölige Masse auf der Salpetersäure. Beim Erkalten schied sich aus der Salpetersäure eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz aus. Dieselbe wurde nach Entfernung des unzersetzten Diketons abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die nadelförmigen Krystalle zeigten den Schmelzpunct 99° C. (uncorr.).

Nach Angaben Beilsteins und Laubenheimers kommt dieser Schmelzpunct von 99° C. einer Xylylcarbonsäure zu, die sie v-Xylylcarbonsäure nennen, und der folgende Formel zukommt:



Eine Säure dieser Constitution kann jedoch selbstrechtständlich aus dem **Para**xylyldiketon nicht entstehen, sondern es muss analog dem Paracymyldiketon die Säure von der Constitution:



mit dem Schmelzpunct 132° C. (uncorr.) gebildet werden, und dies ist die s. g. Isoxylylcarbonsäure.

Ist nun wirklich die von mir in dem oben beschriebenen Versuch erhaltene Säure mit dem Schmelzpunct 99° C. die benachbarte Xylylcarbonsäure, so liesse sich das Auftreten derselben bei der Oxydation des aus Paraxylol erhaltenen

Diketones nur so erklären, dass bei der Friedel-Craft'schen Synthese bei der Darstellung des Diketons durch Umlagerung aus dem Paraxylol etwas Metaxylol gebildet wäre, dass dies mit in Reaction trete, dass also neben dem Paraxylylaethylendiketon etwas Methaxylylaethylendiketon gebildet wurde, und dass letzteres bei der Oxydation des Diketons bei 100° C. zuerst oxydirt würde, während für die Paraverbindung die Temperatur und die Menge des Oxydationsmittels nicht ausreichend waren. So scheint es in der That zu sein und damit stimmt auch die Thatsache überein, dass diese Säure mit dem Schmelzpunct 99° C. nur in ganz geringer Menge erhalten wurde.

Die dem Paraxylol entsprechende Isoxylylcarbonsäure erhielt ich erst, als ich das Diketon mit der 20fachen Menge Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° C. ca. 4 Stunden erhitzte.

Nach dem Erkalten bestand der Inhalt des Rohres aus einer am Boden ausgeschiedenen nadelförmig krystallisirten Substanz und einem auf der Salpetersäure schwimmenden röthlich-gelben Oele. Das Oel war beim Erkalten erstarrt und konnte so mit Leichtigkeit von den am Boden des Rohres befindlichen Krystallen entfernt werden.

Dasselbe wurde zur Entfernung anhaftender Salpetersäure mit Wasser gewaschen und dann in ver-

dünnter Natriumcarbonat-Lösung gelöst; aus dieser Lösung wurde die Säure durch verdünnte Salpetersäure in Form von weissen Flocken ausgeschieden, welche durch Ausschütteln mit Aether der Flüssigkeit entzogen wurden.

Nach Verdunsten des Aethers blieb eine klare gelbe dickflüssige Masse zurück, in der sich nach einigen Tagen schön ausgebildete Nadeln zeigten. Dieselben wurden mit der Pincette herausgenommen und der Schmelzpunct derselben zu 131—132° C. bestimmt.

Die noch nicht vollständig krystallisirte Masse wurde in Natriumcarbonat-Lösung gelöst, die Lösung mit Salpetersäure neutralisirt und aus der neutralen Lösung durch Silbernitrat-Lösung das Silbersalz der Isoxylylcarbonsäure gefällt. Dasselbe bildet getrocknet ein weisses Pulver.

Eine mit demselben vorgenommene Silberbestimmung liess folgendes Resultat finden:

0,1105 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen im Porzellantiegel:

0,0464 gr. Silber = 41,90 % Ag, während sich für isoxylylcarbonsaures Silber 42,0 % berechnen.

Berechnet:	Gefunden:
42,00 % Ag	41,90 % Ag.

Die am Boden des Schiessrohres ausgeschiedenen Krystalle wurden von der Salpetersäure abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bei dem Versuch, den Schmelzpunct der nadelförmigen Krystalle zu bestimmen, sublimirte ein Theil der Substanz im Schmelzpunctröhrchen in die Höhe; der zurückbleibende Theil schmolz bei 305° C. (uncorr.).

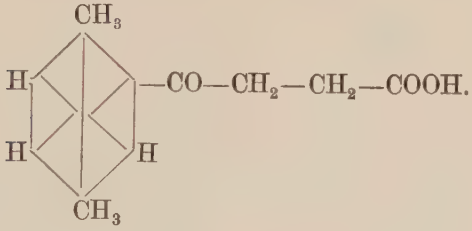
Dieser Schmelzpunct und die Fähigkeit zu sublimiren, liess Isophtalsäure vermuthen. Das Auftreten dieser Säure unter den Oxydationsproducten des Diketons liesse sich ja leicht dadurch erklären, dass bei stärkerer Oxydation in der gebildeten Isoxylylsäure die zur Carboxylgruppe in Ortho-Stellung stehende Methylgruppe als Kohlensäure abgespalten und die andere, zur ursprünglichen Carboxylgruppe in Meta-Stellung befindliche Methyl-Gruppe zu einer Carboxylgruppe oxydirt würde.

Die Silberbestimmung eines über das Natriumsalz hergestellten Silbersalzes ergab folgendes Resultat:

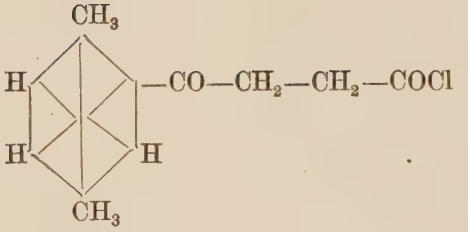
0,1034 gr. Substanz gaben beim Glühen:
0,0706 gr. Silber = 68,27 % Ag.

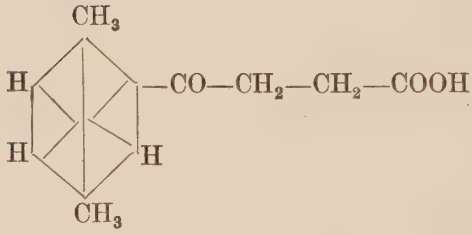
Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4(CO_2)_2Ag_2$:	
68,35 % Ag	68,27 % Ag.

Ortho-metadimethylbenzoyl-β-propionsäure:



Wie schon pag. 54 bemerkt, entsteht analog der Paracymyl-γ-Ketonsäure bei der Friedel-Craft'schen Synthese auch aus dem Paraxylol neben dem Paraxylyldiketon obengenannte Säure, indem nur 1 Molekül Paraxylol und 1 Molekül Bernsteinsäurechlorid in Reaction tritt unter Bildung von 1 Molekül Salzsäure, und indem das gechlorte primäre Product nachher durch Wasser in Salzsäure und γ-Ketonsäure zersetzt wird:





Die Säure ist in heissem Wasser leicht löslich, sie scheidet sich beim Erkalten des Lösungsmittels in sehr schön ausgebildeten Nadeln aus. So erhielt ich z. B. bei einer zufällig günstigen Concentration Nadeln von ca. 5 ctm Länge.

Die Krystalle haben den constanten Schmelzpunct 84° C. (uncorr.).

Ausser in heissem Wasser ist diese γ-Ketonsäure leicht in Aether und Alkohol löslich, aus welchen Lösungsmitteln sie ebenfalls in Nadeln krystallisirt.

Man erhält eine gute Ausbeute an Säure, mit nur wenig Diketon in Begleitung, wenn man ein Molekül Paraxylol und ein Molekül Bernsteinsäurechlorid nach der Friedel-Craft'schen Synthese aufeinander einwirken lässt.

Verbrennung:

0,1621 gr. Substanz gaben:

0,4149 gr. CO_2 = 0,1131 C = 69,76 % C
0,0958 gr. H_2O = 0,0106 H = 6,53 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C_{12} = 69,90 %	69,76 % C
H_{14} = 6,80 %	6,53 % H.
O_3	

Salze der Paraxylyl-γ-Ketoncarbonsäure.

Ammoniumsalz:

$$CH_3^{1}.CH_3^{4}.C_6H_3.CO^{2}.CH_2.CH_2.COONH_4.$$

Das neutrale Ammoniumsalz lässt sich leicht erhalten durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die absolut aetherische Lösung der Säure. Es fällt als weisses krystallinisches Pulver als in Aether unlöslich sofort aus. In Wasser ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in Nadeln. An der Luft nimmt es leicht einen blau-violetten Schimmer an.

Eine Krystallwasserbestimmung konnte nicht gemacht werden, da das Salz beim Erwärmen und auch schon bei längerem Stehen an der Luft in Ammoniak und Säure zerfällt.

Natriumsalz:

$$CH_3^{1}.CH_3^{4}.C_6H_3.CO^{2}.CH_2.CH_2.COONa + 2H_2O.$$

Durch Neutralisiren der Säure mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung dargestellt.

Das Natriumsalz ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in gelblich weissen, derben Nadeln aus.

Krystallwasserbestimmung:

0,2514 gr. Salz verloren beim Erhitzen auf 110° C. bis zum constanten Gewicht:

0,0335 gr. H_2O = 13,32 %.

Berechnet für 2 Mol. H_2O:	Gefunden:
13,63 %	13,32 % H_2O.

Analyse:

0,2179 gr. krystallwasserfreies Salz gaben nach dem Abglühen mit conc. Schwefelsäure:

0,067 gr. Na_2SO_4 = 9,96 % Na.

Berechnet:	Gefunden:
10,08 % Na	9,96 % Na.

Kalisalz:

$$CH_3^{1.}.CH_3^{4.}.C_6H_3.CO^{2.}.CH_2.CH_2.COOKa + 2H_2O.$$

Durch Sättigen der Säure mit einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat dargestellt.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in gelblichen Nadeln aus, die mit zwei Molekülen Krystallwasser krystallisiren.

Krystallwasserbestimmung:

0,1937 gr. Salz verloren beim Erhitzen auf 110° C. bis zum constanten Gewicht:

0,0243 gr. Wasser = 12,50 % H_2O.

Berechnet für 2 Mol. H_2O:	Gefunden:
12,85 %	12,50 %.

Analyse:

0,1694 gr. krystallwasserfreies Salz gaben nach dem Abglühen mit conc. Schwefelsäure:

0,059 gr. K_2SO_4 = 15,59 % K.

Berechnet:	Gefunden:
15,98 % K	15,59 % K.

Kalksalz:

$$(CH_3.\overset{1.}{C}H_3.\overset{4.}{C_6}H_3.\overset{2.}{C}O.CH_2.CH_2.CO_2)_2Ca + 2^1/_2H_2O.$$

Die wässerige Lösung der Säure wurde auf dem Dampfbade mit reinem kohlensaurem Kalk im Ueberschuss versetzt, der überschüssige kohlensaure Kalk abfiltrirt und die Lösung des Kalksalzes zur Krystallisation in den Exsiccator gestellt. Es krystallisirt in farblosen derben Nadeln, die oft rosettenförmig gruppirt sind, mit $2^1/_2$ Molekül Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung:

0,2754 gr. Salz verloren beim Trocknen auf 110° C. bis zum constanten Gewicht:

0,0262 gr. H_2O = 9,51 %.

Berechnet für $2^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
9,09 %	9,51 %.

Analyse des krystallwasserfreien Salzes:

0,2492 gr. Substanz hinterliessen nach dem Abglühen mit conc. Schwefelsäure:

0,0748 gr. $CaSO_4$ = 8,82 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
8,88 % Ca	8,82 % Ca.

Barytsalz:

$(CH_3.CH_3.C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.COO)_2Ba + 3H_2O$

wurde wie das Kalksalz durch Neutralisiren der wässerigen Lösung mit reinem kohlensaurem Baryt dargestellt. Es krystallisirt in kleinen glänzenden Schuppen mit 3 Mol. Wasser.

Krystallwasserbestimmung:

0,2450 gr. Substanz verloren bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet:

0,0220 gr. H_2O = 9,10 %.

Berechnet für 3 Mol. H_2O =	Gefunden:
9,00 %	9,10 % H_2O.

Analyse des krystallwasserfreien Salzes:

0,2230 gr. Substanz gaben nach dem Abglühen mit conc. H_2SO_4:

0,0571 $BaSO_4$ = 25,60 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
25,04 % Ba	25,60 % Ba.

Silbersalz:

$CH_3.\overset{1.}{C}H_3.\overset{4.}{C}_6H_3.\overset{2.}{C}O.CH_2.CH_2.COOAg.$

Zur Darstellung dieses Salzes wird die Säure in verdünnter Natriumcarbonat-Lösung gelöst, die Lösung mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt und aus dieser Lösung das Salz mit Silbernitrat gefällt. Der weisse flockige Niederschlag wird abfiltrirt und unter Lichtabschluss getrocknet.

Das Silbersalz ist in heissem Wasser löslich, es krystallisirt daraus in farblosen Blättchen.

Analyse:

0,2954 gr. Substanz gaben nach dem Glühen:

0,1018 gr. Silber = 34,46 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
34,43 % Ag	34,46 % Ag.

Bleisalz:

$(\overset{1.}{C}H_3.\overset{4.}{C}H_3.C_6H_3.\overset{2.}{C}O.CH_2.CH_2.CO_2)_2Pb.$

Durch Fällen der neutralen Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung von essigsaurem Blei dargestellt, bildet das Salz ein kleinkrystallinisches weisses Pulver, das in Wasser schwer löslich ist und aus der wässerigen Lösung in Nadeln krystallisirt.

Analyse:

0,2112 gr. Substanz gaben nach dem Abglühen mit conc. Schwefelsäure:

0,1550 gr. $PbSO_4$ = 50,09 % Pb.

Berechnet:	Gefunden:
50,24 %	50,09 % Pb.

Darstellung des Lactons aus der Paraxylyl-γ-Ketonsäure durch nascirenden Wasserstoff.

Das Lacton wurde ebenso, wie bei der Cymylketoncarbonsäure einerseits durch Einwirkung von Wasserstoff aus Zink und Kalilauge, andererseits aus Natriumamalgam auf die in verdünnter Kalilauge gelöste Säure dargestellt.

Es bildet, wie jenes, eine ölige, gelbe, zähe Masse, die wohl das Bestreben zeigt, zu krystallisiren, aber nur einige wenige Krystallblättchen in der Masse vertheilt ansetzt.

Auch hier musste aus diesem Grunde vorläufig von der Bestimmung des Schmelzpunctes Abstand genommen werden.

In seinen Eigenschaften ist es dem andern Lacton völlig ähnlich.

Durch Verseifung des Lactons mit alkoholischer Kalilauge stellte ich das Natriumsalz der ent-

sprechenden Oxysäure her und aus diesem durch Umsetzung mit den entsprechenden Lösungen der Metalle die hauptsächlichsten Salze.

Silbersalz:

$$\overset{1.}{CH_3}.\overset{4.}{CH_3}.C_6H_3.\overset{2.}{CHOH}.CH_2.CH_2.COO\ Ag,$$

bildet ein weisses, in Wasser unlösliches Salz, dargestellt durch Fällen einer neutralen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat.

Silberbestimmungen:

0,3021 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen:

0,1029 gr. Ag = 34,09 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
34,28 % Ag	34,09 % Ag.

Barytsalz:

$$(\overset{1.}{CH_3}.\overset{4.}{CH_3}.C_6H_3.\overset{2.}{CHOH}.CH_2.CH_2.CH_2.COO)_2Ba + 4H_2O$$

bildet ein weisses in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, welches mit 4 Mol. Krystallwasser krystallisirt. Darstellung durch Fällen mit salpetersaurem Baryt aus der neutralen Lösung des Natriumsalzes:

Krystallwasserbestimmung:

0,2946 gr. Substanz verloren bei 110° C. bis zum constanten Gewicht erhitzt:

0,0339 gr. H_2O = 11,30 %.

Berechnet für 4 Mol. H_2O:	Gefunden:
11,58 %	11,30 %.

Analyse:

0,2607 gr. krystallwasserfreies Salz gaben nach dem Abglühen mit conc. Schwefelsäure:

0,1093 gr. $BaSO_4$ = 24,82 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
24,86 % Ba	24,82 % Ba.

Zusammenstellung der Resultate:

1. Bei der Friedel-Craft'schen Synthese entstehen aus Bernsteinsäurechlorid und Para-Cymol, resp. Para-Xylol die entsprechenden Aethylendiketone, neben diesen bilden sich gleichzeitig die entsprechenden γ-Ketonsäuren.
2. Mit Phenylhydrazin geben beide Diketone, Verbindungen, in denen 2 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Diketon zusammengetreten sind. Ebenso bilden die Diketone mit 2 Mol. Hydroxylamin Diisonitrosoverbindungen.
3. Mit conc. Schwefelsäure behandelt verbrennen die Diketone zum grössten Theil.
4. Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid konnten aus beiden Diketonen gechlorte Producte erhalten werden.
5. Durch Reduction der Diketone entstehen aus diesen die entsprechenden secundären Dialkohole.

6. Bei der Oxydation der Diketone erwiesen sich Kaliumpermanganat und Chromsäure als nicht geeignete Oxydationsmittel. Durch Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,10 wurde aus dem Paracymyldiketon eine Cymylcarbonsäure, aus dem Paraxylyldiketon eine Paraxylylcarbonsäure und etwas Isophtalsäure erhalten.
7. Durch Reduction der γ-Ketonsäuren werden aus beiden Lactone erhalten.
8. Durch Verseifen der Lactone konnten die Salze der entsprechenden Oxysäuren dargestellt werden.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt und Herrn Privatdozent Dr. Elbs für die mir jederzeit freundlichst gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., 1. August 1887.

W. MURTFELDT.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Sträcker.
1887.